

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08F 4/64 (2006.01) C08F 10/02 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년10월30일 10-0639696 2006년10월23일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2005-0059354 2005년07월01일	(65) 공개번호 (43) 공개일자
------------------------	--------------------------------	------------------------

(73) 특허권자 에스케이 주식회사
 서울 종로구 서린동 99

(72) 발명자 우태우
 대전 유성구 전민동 세종아파트 108동 404호

 옥명안
 대전 유성구 전민동 엑스포아파트 308동 603호

 한정석
 대전 유성구 전민동 엑스포아파트 211동 1702호

 이말우
 대전 서구 둔산동 수정타운아파트 2동 1306호

 강상욱
 서울 서초구 서초4동 서초래미안아파트 112동 801호

 고성보
 대전 유성구 전민동 엑스포아파트 501동 701호

 김태진
 서울 영등포구 당산동4가 29 한강아파트 102동 502호

 김성관
 경남 산청군 산청읍 옥산리 449-10

(74) 대리인 청운특허법인

(56) 선행기술조사문헌
US6723807 B2
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 허수준

(54) 에틸렌 단독중합체 또는 α-올레핀과의 공중합체 제조용아릴페녹시 촉매계

요약

본 발명은 에틸렌 단독중합체 또는 α-올레핀과의 공중합체 제조용 아릴페녹시계 촉매계에 관한 것으로 보다 상세하게는 4족 전이금속을 중심금속으로 하고, 주위에 시클로펜타디엔 유도체 및 오르토(ortho-) 위치에 적어도 하나 이상의 아릴 유도체가 치환된 아릴페녹사이드를 고정 리간드로 하며, 리간드 상호간 가교되지 않은 것을 특징으로 하는 전이금속 촉매, 상기 촉매와 알루미늄옥산 조촉매 또는 붕소 화합물 조촉매를 포함하는 촉매계 및 이를 이용하여 고온 용액중합조건에서 고분자량의 에틸렌 단독중합체 또는 α-올레핀과의 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 촉매는 환경친화적인 원료 물질을 이용하여 경제적으로 합성할 수 있으며, 열적안정성이 우수하여 상업적인 중합공정에서 다양한 물성을 갖는 에틸렌 단독중합체 또는 α-올레핀과의 공중합체의 제조에 효과적이다.

대표도

도 1

색인어

에틸렌 단독중합, 에틸렌과 α-올레핀과의 공중합, 고온 용액중합, 아릴페녹시 촉매계, 아릴페녹사이드 리간드

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 (디클로로)(사이클로펜타디에닐)(4-메틸-2,6-비스(2'-이소프로필페닐)페녹시)티타늄(IV) 촉매의 결정구조를 나타낸 것이고,

도 2는 본 발명에 따른 (디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2-페닐 페녹시)티타늄(IV) 촉매의 결정구조를 나타낸 것이다.

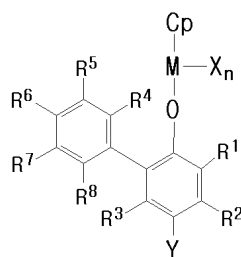
발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 에틸렌 단독중합체 또는 α-올레핀과의 공중합체 제조용 아릴페녹시 촉매계에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 하기 화학식 1에 표시된 바와 같이 4족 전이금속 주위에 시클로펜타디엔 유도체 및 오르토(ortho-) 위치에 적어도 하나 이상의 아릴 유도체가 치환된 아릴페녹사이드를 고정 리간드로 하고, 리간드 상호간 가교되지 않은 것을 특징으로 하는 4족 전이금속 촉매, 및 이러한 아릴페녹시계 전이금속 촉매와 알루미늄옥산 조촉매 또는 붕소 화합물 조촉매를 포함하는 촉매계, 및 상기 촉매를 이용한 에틸렌 단독중합체 또는 α-올레핀과의 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.

화학식 1



상기 식에서, M은 주기율표 상 4 족의 전이금속이고;

Cp는 중심 금속과 η⁵-결합할 수 있는 시클로펜타디에닐 또는 그 유도체이며;

아릴페녹사이드 리간드 상의 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 하나 이상의 할로젠 원자가 임의로 치환된 C1-C20의 선형 또는 비선형 알킬기, 하나 이상의 할로젠 원자가 임의로 치환된 C1-C20의 선형 또는 비선형 알킬기를 포함하는 실릴기, 하나 이상의 할로젠 원자가 임의로 치환된 C6-C30의 아릴기, 하나 이상의 할로젠 원자가 임의로 치환된 C7-C30 아릴알킬기, 하나 이상의 할로젠 원자가 임의로 치환된 C1-C20의 알킬기를 가진 알콕시기, C3-C20의 알킬기, 또는 C6-20의 아릴 치환 실록시기이고, 이들 치환기는 서로 임의로 결합하여 고리를 형성할 수도 있고;

X는 할로젠 원자, Cp 유도체가 아닌 C1-C20의 알킬기, C7-C30의 아릴알킬기, C1-C20의 알킬기를 가진 알콕시기, C3-C20 알킬치환 실록시기, 및 C1-C20의 탄화수소기를 가진 아미도기로 이루어진 군으로부터 각각 독립적으로 선택되거나, 또는 둘 이상의 상기 치환기가 동시에 선택될 수 있으며;

Y는 수소 원자, 할로젠 원자, 하나 이상의 할로젠 원자가 임의로 치환된 C1-C20 선형 또는 비선형 알킬기, 이러한 알킬기를 함유한 실릴기, 하나 이상의 할로젠 원자가 임의로 치환된 C6-C30의 아릴기, 하나 이상의 할로젠 원자가 임의로 치환된 C7-C30 아릴알킬기, 하나 이상의 할로젠 원자가 임의로 치환된 C1-20의 알킬기를 가진 알콕시기, C3-C20 알킬 또는 C6-C20 아릴 치환 실록시기, C1-C20의 탄화수소기를 가진 아미도기 또는 포스피니도기, 또는 C1-C20 알킬 치환 머캡토기 또는 니트로기이고;

n은 전이금속의 산화가에 따라 1 또는 2이다.

종래에 에틸렌의 단독중합체 또는 α -올레핀과의 공중합체 제조에는 일반적으로 티타늄 또는 바나듐 화합물의 주촉매 성분과 알킬알루미늄 화합물의 조촉매 성분으로 구성되는 이른바 지글러-나타 촉매계가 사용되어져 왔다. 그런데 지글러-나타 촉매계는 에틸렌 중합에 대하여 고효성을 나타내지만, 불균일한 촉매 활성점 때문에 일반적으로 생성 중합체의 분자량 분포가 넓고, 특히 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체에 있어서는 조성분포가 균일하지 못한 단점이 있었다.

최근에 티타늄, 지르코늄, 하프늄 등 주기율표 4족 전이금속의 메탈로센 화합물과 조촉매인 메틸알루미늄옥산(methylaluminoxane)으로 구성되는 이른바 메탈로센 촉매계가 개발되었다. 메탈로센 촉매계는 단일 종의 촉매활성점을 갖는 균일계 촉매이기 때문에 기존의 지글러-나타 촉매계에 비하여 분자량분포가 좁고 조성분포가 균일한 폴리에틸렌을 제조할 수 있는 특징을 가지고 있다. 예를 들면, 유럽공개특허 제 320,762호, 제 3,726,325호 또는 일본 특개소63-092621호, 일본 특개평02-84405호, 또는 특개평03-2347호에서는 Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2 , $Cp_2ZrMeCl$, Cp_2ZrMe_2 , 에틸렌($IndH_4$) $_2ZrCl_2$ 등에서 메탈로센 화합물을 조촉매 메틸알루미늄옥산으로 활성화시킴으로써 에틸렌을 고효성으로 중합시켜 분자량분포(Mw/Mn)가 1.5~2.0 범위인 폴리에틸렌을 제조할 수 있음을 발표하였다. 그러나 상기 촉매계로는 고분자량의 중합체를 얻기가 어렵고, 특히 140°C 이상의 고온에서 실시되는 용액중합법에 적용할 경우 중합활성이 급격히 감소하고 β -수소이탈반응이 우세하여 중량평균분자량(Mw)이 100,000 이상의 고분자량 중합체를 제조하기에는 적합하지 않는 것으로 알려져 있다.

한편, 용액중합 조건에서 에틸렌 단독중합 또는 에틸렌과 α -올레핀과의 공중합에서 높은 촉매활성과 고분자량의 중합체를 제조할 수 있는 촉매로서 전이금속을 고리형태로 연결시킨 소위 기하구속형 비 메탈로센계 촉매(일명 단일활성점 촉매)가 발표되었다. 유럽특허 제 0416815호와 동특허 제 0420436 호에서는 하나의 시클로펜타디엔 리간드에 아미드기를 고리형태로 연결시킨 예를 제시하였고, 동특허 제 0842939호에서는 전자주개 화합물로서 페놀계 리간드를 시클로펜타디엔 리간드와 고리형태로 연결시킨 촉매의 예를 보여준다. 그러나 이러한 기하구속형 촉매의 합성 단계 중 리간드와 전이금속화합물간의 고리 형성 반응 과정의 수율이 매우 낮기 때문에 상업적으로 이용하기에는 많은 어려움이 있다.

반면, 기하구속형이 아닌 비메탈로센계 촉매이면서 고온 용액조건에 사용 가능한 촉매의 예로는 미국특허 제6,329,478호와 한국공개특허공보 제 2001-0074722호를 들 수 있다. 이러한 특허에서는 최소한 하나 이상의 포스핀이민 화합물을 리간드로 사용한 단일활성점 촉매가 140°C 이상의 고온 용액 중합조건에서 에틸렌과 α -올레핀 공중합시 높은 에틸렌 전환율을 보이고 있는 것을 볼 수 있다. 그러나 상기 포스핀이민 리간드의 합성을 위해서는 제한적인 포스핀 화합물을 사용해야 하고, 또한 이러한 화합물은 환경과 인체에 유해하여 범용 올레핀 중합체 제조용으로 사용하기에는 많은 어려움이 있다. 미국특허 제5,079,205호에는 비스-페녹사이드 리간드를 가진 촉매의 예가 있으나 상업적으로 사용하기엔 촉매활성이 너무 낮다.

상기 예시 이외의 비메탈로센계 촉매로서 페놀계 리간드의 합성 및 이를 중합에 사용한 예가 「*Organometallics* **1998**, *17*, 2152 (노무라 외)」에 보고되었으나, 이 경우는 단순 알킬 치환체인 이소프로필기에 국한되어 있다. 반면, 아릴페녹시 리간드의 경우는 「*J. Organomet. Chem.* **1999**, *591*, 148 (Rothwell, P. 외)」에 언급되어 있으나, 오르토 (*ortho*-) 위치의 아릴치환체의 효과를 인식하지 못하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

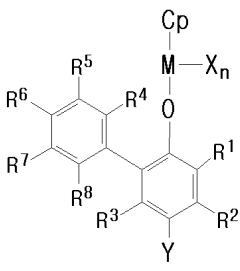
상기 종래 기술의 문제점을 극복하기 위하여 본 발명자들은 광범위한 연구를 수행한 결과, 시클로펜타디엔 유도체 및 오르토(*ortho*-) 위치에 적어도 하나 이상의 아릴 유도체가 치환된 아릴페녹사이드를 고정 리간드로 한 비가교형 전이금속 촉매가 우수한 열적안정성을 나타낸다는 것을 발견하였다. 이러한 사실에 착안하여 80℃ 이상의 고온에서 실시되는 용액중합공정에 분자량이 큰 에틸렌 단독중합체 또는 α -올레핀과의 공중합체를 높은 활성으로 제조할 수 있는 촉매를 개발하였고, 본 발명은 이에 기초하여 완성되었다.

따라서, 본 발명의 목적은 환경친화적인 원료물질을 사용하여 촉매합성이 매우 경제적일 뿐 아니라 촉매의 열적안정성이 뛰어난 단일활성점 촉매 및 이러한 촉매 성분을 이용하여 다양한 물성을 가지는 에틸렌 단독중합체 또는 α -올레핀과의 공중합체를 상업적인 관점에서 용이하게 제조할 수 있는 고온 용액중합방법을 제공하는데 있다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 한 측면은 하기 화학식 1에 표시된 바와 같이, 전이금속 주위에 시클로펜타디엔 유도체 및 오르토 (*ortho*-) 위치에 적어도 하나 이상의 아릴 유도체가 치환된 아릴페닐옥사이드를 고정 리간드로 하여 리간드 상호간 가교되지 않은 것을 특징으로 하는 아릴페녹시계 전이금속 촉매에 관한 것이다.

[화학식 1]



상기 식에서, M은 주기율표 상 4 족의 전이금속이고;

Cp는 중심 금속과 η^5 -결합할 수 있는 시클로펜타디에닐 또는 그 유도체이며;

아릴페녹사이드 리간드 상의 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 하나 이상의 할로젠 원자가 임의로 치환된 C1-C20의 선형 또는 비선형 알킬기, 하나 이상의 할로젠 원자가 임의로 치환된 C1-C20의 선형 또는 비선형 알킬기를 포함하는 실릴기, 하나 이상의 할로젠 원자가 임의로 치환된 C6-C30의 아릴기, 하나 이상의 할로젠 원자가 임의로 치환된 C7-C30 아릴알킬기, 하나 이상의 할로젠 원자가 임의로 치환된 C1-C20의 알킬기를 가진 알콕시기, C3-C20의 알킬기, 또는 C6-C20의 아릴 치환 실록시기이고, 이들 치환기는 서로 임의로 결합하여 고리를 형성할 수도 있고;

X는 할로젠 원자, Cp 유도체가 아닌 C1-C20의 알킬기, C7-C30의 아릴알킬기, C1-C20의 알킬기를 가진 알콕시기, C3-C20 알킬치환 실록시기, 및 C1-C20의 탄화수소기를 가진 아미도기로 이루어진 군으로부터 각각 독립적으로 선택되거나, 또는 둘 이상의 상기 치환기가 동시에 선택될 수 있으며;

Y는 수소 원자, 할로젠 원자, 하나 이상의 할로젠 원자가 임의로 치환된 C1-C20 선형 또는 비선형 알킬기, 이러한 알킬기를 함유한 실릴기, 하나 이상의 할로젠 원자가 임의로 치환된 C6-C30의 아릴기, 하나 이상의 할로젠 원자가 임의로 치환

된 C7-C30 아릴알킬기, 하나 이상의 할로젠 원자가 임의로 치환된 C1-20의 알킬기를 가진 알콕시기, C3-C20 알킬 또는 C6-C20 아릴 치환 실록시기, C1-C20의 탄화수소기를 가진 아미도기 또는 포스포니도기, 또는 C1-C20 알킬 치환 머캡토기 또는 니트로기이고;

n은 전이금속의 산화수에 따라 1 또는 2이다.

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 한 측면은 상기 전이금속 촉매, 및 알루미늄 또는 붕소 화합물을 조촉매로 포함하는 촉매계에 관한 것이다.

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 또 다른 한 측면은 상기 전이금속 촉매를 이용한 에틸렌 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

이하, 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

상기 화학식 1에 표시된 전이금속 촉매에서 M은 바람직하게는 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이다. 또한 Cp는 중심 금속과 n^5 -결합할 수 있는 시클로펜타디엔 음이온 또는 그 유도체이다. 보다 구체적으로 예를 들면, 시클로펜타디에닐, 메틸시클로펜타디에닐, 디메틸시클로펜타디에닐, 테트라메틸시클로펜타디에닐, 펜타메틸시클로펜타디에닐, 부틸시클로펜타디에닐, *sec*-부틸시클로펜타디에닐, *tert*-부틸메틸시클로펜타디에닐, 트리메틸실릴시클로펜타디에닐, 인데닐, 메틸인데닐, 디메틸인데닐, 에틸인데닐, 이소프로필인데닐, 플로레닐, 메틸플로레닐, 디메틸플로레닐, 에틸플로레닐, 이소프로필플로레닐 등이 있다.

아릴페녹사이드 리간드 상에 존재하는 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 와 관련하여서는, 할로젠원자로서 불소, 염소, 브롬 및 요오드원자; C1-C20의 알킬기의 예로서 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, *sec*-부틸기, *tert*-부틸기, n-펜틸기, 네오펜틸기, 아밀기, n-헥실기, n-옥틸기, n-데실기, n-도데실기, n-펜타데실기, n-에이코실기를 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, *tert*-부틸기, 아밀기이다. 또한 이러한 알킬기는 모두 하나 이상의 할로젠 원자로 임의 치환가능하며 그 예로서 플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기, 클로로메틸기, 디클로로메틸기, 트리클로로메틸기, 브로모메틸기, 디브로모메틸기, 트리브로모메틸기, 요오도메틸기, 디요오도메틸기, 트리요오도메틸기, 플루오로에틸기, 디플루오로에틸기, 트리플루오로에틸기, 테트라플루오로에틸기, 펜타플루오로에틸기, 클로로에틸기, 디클로로에틸기, 트리클로로-에틸기, 테트라클로로에틸기, 펜타클로로에틸기, 브로모메틸기, 디브로모에틸기, 트리브로모에틸기, 테트라브로모에틸기, 펜타브로모에틸기, 퍼플루오로프로필기, 퍼플루오로부틸기, 퍼플루오로펜틸기, 퍼플루오로헥실기, 퍼플루오로옥틸기, 퍼플루오로도데실기, 퍼플루오로펜타데실기, 퍼플루오로에이코실기, 퍼클로로프로필기, 퍼클로로부틸기, 퍼클로로펜틸기, 퍼클로로헥실기, 퍼클로로옥틸기, 퍼클로로도데실기, 퍼클로로펜타데실기, 퍼클로로에이코실기, 퍼브로모프로필기, 퍼브로모부틸기, 퍼브로모펜틸기, 퍼브로모헥실기, 퍼브로모옥틸기, 퍼브로모도데실기, 퍼브로모펜타데실기 또는 퍼브로모에이코실기를 들 수 있으며, 이 중 바람직하기로는 트리플루오로메틸기이다. $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 에 있어서, C1-C20의 알킬치환 실릴기의 예로서 메틸실릴기, 에틸실릴기, 페닐실릴기, 디메틸실릴기, 디에틸실릴기 및 디페닐실릴기, 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 트리-n-프로필실릴기, 트리이소프로필실릴기, 트리-n-부틸실릴기, 트리-*sec*-부틸실릴기, 트리-*tert*-부틸실릴기, 트리-이소부틸실릴기, *tert*-부틸디메틸실릴기, 트리-n-펜틸실릴기, 트리-n-헥실실릴기, 트리시클로헥실실릴기 또는 트리페닐실릴기를 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 트리메틸실릴기, *tert*-부틸디메틸실릴기 또는 트리페닐실릴기이고; C6-C30의 아릴기의 예로서는 페닐기, 2-톨릴기, 3-톨릴기, 4-톨릴기, 2,3-크실릴기, 2,4-크실릴기, 2,5-크실릴기, 2,6-크실릴기, 3,4-크실릴기, 3,5-크실릴기, 2,3,4-트리메틸페닐기, 2,3,5-트리메틸페닐기, 2,3,6-트리메틸페닐기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 3,4,5-트리메틸페닐기, 2,3,4,5-테트라메틸페닐기, 2,3,4,6-테트라메틸페닐기, 2,3,5,6-테트라메틸페닐기, 펜타메틸페닐기, 에틸페닐기, n-프로필페닐기, 이소프로필페닐기, n-부틸페닐기, *sec*-부틸페닐기, *tert*-부틸페닐기, n-펜틸페닐기, 네오펜틸페닐기, n-헥실페닐기, n-옥틸페닐기, n-데실페닐기, n-도데실페닐기, n-테트라데실페닐기, 비페닐 (biphenyl), 플로레닐, 트리페닐, 나프틸기 또는 안트라세닐기를 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 페닐기, 나프틸기, 비페닐 (biphenyl), 2-이소프로필페닐, 3,5-크실릴기 및 2,4,6-트리메틸페닐기; C7-C30의 아릴알킬기의 예로서는 벤질기, (2-메틸페닐)메틸기, (3-메틸페닐)메틸기, (4-메틸페닐)메틸기, (2,3-디메틸페닐)메틸기, (2,4-디메틸페닐)메틸기, (2,5-디메틸페닐)메틸기, (2,6-디메틸페닐)메틸기, (3,4-디메틸페닐)메틸기, (4,6-디메틸페닐)메틸기, (2,3,4-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,5-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,6-트리메틸-페닐)메틸기, (3,4,5-트리메틸페닐)메틸기, (2,4,6-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,4,5-테트라메틸페닐)메틸기, (2,3,4,6-테트라메틸페닐)메틸기, (2,3,5,6-테트라메틸페닐)메틸기, (펜타메틸페닐)메틸기, (에틸페닐)메틸기, (n-프로필페닐)메틸기, (이소프로필페닐)메틸기, (n-부틸페닐)메틸기, (*sec*-부틸페닐)메틸기, (*tert*-부틸페닐)메틸기, (n-펜틸페닐)메틸기, (네오펜틸페닐)메틸기, (n-헥실페닐)메틸기, (n-옥틸페닐)메틸기, (n-데실페닐)메틸기, (n-데실페닐)메틸기, (n-테트라데실페닐)메틸기, 나프틸메틸 및 안트라세닐메틸기를 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 벤질기; C1

- C20의 알콕시기로는 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기, n-펜톡시기, 네오펜톡시기, n-헥속시기, n-옥톡시기, n-도데속시기, n-펜타데속시기 또는 n-에이코속시기를 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기 또는 tert-부톡시기; C3-C20 알킬 치환 또는 C6-C20 아릴 치환 실록시기의 예로서 트리메틸실록시기, 트리에틸실록시기, 트리-n-프로필실록시기, 트리아이소프로필실록시기, 트리-n-부틸실록시기, 트리-sec-부틸실록시기, 트리-tert-부틸실록시기, 트리-이소부틸실록시기, tert-부틸디메틸실록시기, 트리-n-펜틸실록시기, 트리-n-헥실실록시기, 트리시클로헥실실록시기 또는 트리페닐실록시기를 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 트리메틸실록시기, tert-부틸디메틸실록시기 또는 트리페닐실록시기이며, 상기 치환기들은 하나이상의 할로젠원자로 임의 치환 가능하다.

X는 할로젠 원자로서 예를 들어, 불소, 염소, 브롬 및 요오드원자; Cp 유도체가 아닌 C1-20의 알킬기의 예로서 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 네오펜틸기, 아밀기, n-헥실기, n-옥틸기, n-데실기, n-도데실기, n-펜타데실기, n-에이코실기이고, 이 중 바람직한 것은 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기, 아밀기; C7-C30의 아릴알킬의 예로서 벤질기, (2-메틸페닐)메틸기, (3-메틸페닐)메틸기, (4-메틸페닐)메틸기, (2,3-디메틸페닐)메틸기, (2,4-디메틸페닐)메틸기, (2,5-디메틸페닐)메틸기, (2,6-디메틸페닐)메틸기, (3,4-디메틸페닐)메틸기, (4,6-디메틸페닐)메틸기, (2,3,4-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,5-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,6-트리메틸-페닐)메틸기, (3,4,5-트리메틸페닐)메틸기, (2,4,6-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,4,5-테트라메틸페닐)메틸기, (2,3,4,6-테트라메틸페닐)메틸기, (2,3,5,6-테트라메틸페닐)메틸기, (펜타메틸페닐)메틸기, (에틸페닐)메틸기, (n-프로필페닐)메틸기, (이소프로필페닐)메틸기, (n-부틸페닐)메틸기, (sec-부틸페닐)메틸기, (tert-부틸페닐)메틸기, (n-펜틸페닐)메틸기, (네오펜틸페닐)메틸기, (n-헥실페닐)메틸기, (n-옥틸페닐)메틸기, (n-데실페닐)메틸기, (n-데실페닐)메틸기, (n-테트라데실페닐)메틸기, 나프틸메틸기 또는 안트라세닐메틸기를 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 벤질기; C1-C20의 알콕시기로는 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기, n-펜톡시기, 네오펜톡시기, n-헥속시기, n-옥톡시기, n-도데속시기, n-펜타데속시기 또는 n-에이코속시기를 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기 또는 tert-부톡시기; C3-C20 알킬 치환 실록시기의 예로서 트리메틸실록시기, 트리에틸실록시기, 트리-n-프로필실록시기, 트리아이소프로필실록시기, 트리-n-부틸실록시기, 트리-sec-부틸실록시기, 트리-tert-부틸실록시기, 트리-이소부틸실록시기, tert-부틸디메틸실록시기, 트리-n-펜틸실록시기, 트리-n-헥실실록시기 또는 트리시클로헥실실록시기를 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 트리메틸실록시기, 또는 tert-부틸디메틸실록시기이다.

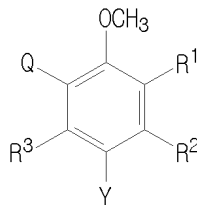
C1-C20의 탄화수소기를 가진 아미도기 또는 포스포도기의 예로서 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 디-n-프로필아미노기, 디이소프로필아미노기, 디-n-부틸아미노기, 디-sec-부틸아미노기, 디-tert-부틸아미노기, 디이소부틸아미노기, tert-부틸이소프로필아미노기, 디-n-헥실아미노기, 디-n-옥틸아미노기, 디-n-데실아미노기, 디페닐아미노기, 디벤질아미노기, 메틸에틸아미노기, 메틸페닐아미노기, 벤질헥실아미노기, 비스트리메틸실릴아미노기 또는 비스-tert-부틸디메틸실릴아미노기, 또는 동일 알킬치환 포스포도기이고, 이 중 바람직한 것은 디메틸아미노기, 디에틸아미노기 또는 디페닐아미노기이다.

Y에 있어서, 할로젠원자의 예로서 불소, 염소, 브롬 또는 요오드원자; C1~C20의 알킬기의 예로서 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 네오펜틸기, 아밀기, n-헥실기, n-옥틸기, n-데실기, n-도데실기, n-펜타데실기, 또는 n-에이코실기이고, 이 중 바람직한 것은 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기, 아밀기; 하나 이상의 할로젠 원자로 임의 치환된 C1~C20의 알킬기의 예로서 플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기, 클로로메틸기, 디클로로메틸기, 트리클로로메틸기, 브로모메틸기, 디브로모메틸기, 트리브로모메틸기, 요오도메틸기, 디요오도메틸기, 트리오오도메틸기, 플루오로에틸기, 디플루오로에틸기, 트리플루오로에틸기, 테트라플루오로에틸기, 펜타플루오로에틸기, 클로로에틸기, 디클로로에틸기, 트리클로로-에틸기, 테트라클로로에틸기, 펜타클로로에틸기, 브로모메틸기, 디브로모에틸기, 트리브로모에틸기, 테트라브로모에틸기, 펜타브로모에틸기, 퍼플루오로프로필기, 퍼플루오로부틸기, 퍼플루오로펜틸기, 퍼플루오로헥실기, 퍼플루오로옥틸기, 퍼플루오로도데실기, 퍼플루오로펜타데실기, 퍼플루오로에이코실기, 퍼클로로프로필기, 퍼클로로부틸기, 퍼클로로펜틸기, 퍼클로로헥실기, 퍼클로로옥틸기, 퍼클로로도데실기, 퍼클로로펜타데실기, 퍼클로로에이코실기, 퍼브로모프로필기, 퍼브로모부틸기, 퍼브로모펜틸기, 퍼브로모헥실기, 퍼브로모옥틸기, 퍼브로모도데실기, 퍼브로모펜타데실기 또는 퍼브로모에이코실기이며, 이 중 바람직하기로는 트리플루오로메틸기이다. 또한 Y에 있어서, C1-C20 알킬치환 실릴기의 예로서 메틸실릴기, 에틸실릴기, 페닐실릴기, 디메틸실릴기, 디에틸실릴기 또는 디페닐실릴기, 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 트리-n-프로필실릴기, 트리아이소프로필실릴기, 트리-n-부틸실릴기, 트리-sec-부틸실릴기, 트리-tert-부틸실릴기, 트리-이소부틸실릴기, tert-부틸디메틸실릴기, 트리-n-펜틸실릴기, 트리-n-헥실실릴기, 트리시클로헥실실릴기 또는 트리페닐실릴기를 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 트리메틸실릴기, tert-부틸디메틸실릴기 또는 트리페닐실릴기이며; C6-C30의 아릴기의 예로서 페닐기, 2-톨릴기, 3-톨릴기, 4-톨릴기, 2,3-크실릴기, 2,4-크실릴기, 2,5-크실릴기, 2,6-크실릴기, 3,4-크실릴기, 3,5-크실릴기, 2,3,4-트리메틸페닐기, 2,3,5-트리메틸페닐기, 2,3,6-트리메틸페닐기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 3,4,5-트리메틸페닐기, 2,3,4,5-테트라메틸페닐기, 2,3,4,6-테트라메틸페닐기, 2,3,5,6-테트라메틸페닐기, 펜타메틸페닐기, 에틸페닐기, n-프로필페닐기,

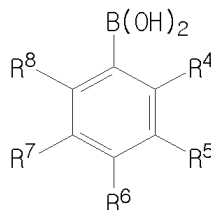
이소프로필페닐기, n-부틸페닐기, sec-부틸페닐기, tert-부틸페닐기, n-펜틸페닐기, 네오펜틸페닐기, n-헥실페닐기, n-옥틸페닐기, n-데실페닐기, n-도데실페닐기, n-테트라데실페닐기, 비페닐 (biphenyl), 플로레닐, 트리페닐, 나프틸기 또는 안트라세닐기를 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 페닐기, 나프틸기, 비페닐 (biphenyl), 2-이소프로필페닐, 3,5-크실릴기 또는 2,4,6-트리메틸페닐기이며; C7-C30의 아릴알킬기의 예로서 벤질기, (2-메틸페닐)메틸기, (3-메틸페닐)메틸기, (4-메틸페닐)메틸기, (2,3-디메틸페닐)메틸기, (2,4-디메틸페닐)메틸기, (2,5-디메틸페닐)메틸기, (2,6-디메틸페닐)메틸기, (3,4-디메틸페닐)메틸기, (4,6-디메틸페닐)메틸기, (2,3,4-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,5-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,6-트리메틸-페닐)메틸기, (3,4,5-트리메틸페닐)메틸기, (2,4,6-트리메틸페닐)메틸기, (2,3,4,5-테트라메틸페닐)메틸기, (2,3,4,6-테트라메틸페닐)메틸기, (2,3,5,6-테트라메틸페닐)메틸기, (펜타메틸페닐)메틸기, (에틸페닐)메틸기, (n-프로필페닐)메틸기, (이소프로필페닐)메틸기, (n-부틸페닐)메틸기, (sec-부틸페닐)메틸기, (tert-부틸페닐)메틸기, (n-펜틸페닐)메틸기, (네오펜틸페닐)메틸기, (n-헥실페닐)메틸기, (n-옥틸페닐)메틸기, (n-데실페닐)메틸기, (n-데실페닐)메틸기, (n-테트라데실페닐)메틸기, 나프틸메틸기 또는 안트라세닐메틸기를 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 벤질기; C1-C20의 알콕시기로는 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기, n-펜톡시기, 네오펜톡시기, n-헥속시기, n-옥톡시기, n-도데속시기, n-펜타데속시기 또는 n-에이코속시기를 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기 또는 tert-부톡시기; C3-C20 알킬 또는 C6-C20 아릴 치환 실록시기의 예로서 트리메틸실록시기, 트리에틸실록시기, 트리-n-프로필실록시기, 트리아이소프로필실록시기, 트리-n-부틸실록시기, 트리-sec-부틸실록시기, 트리-tert-부틸실록시기, 트리-이소부틸실록시기, tert-부틸디메틸실록시기, 트리-n-펜틸실록시기, 트리-n-헥실실록시기, 트리스클로헥실실록시기 또는 트리페닐실록시기를 들 수 있고, 이 중 바람직한 것은 트리메틸실록시기, tert-부틸디메틸실록시기 또는 트리페닐실록시기이며, 상기 치환기들은 하나 이상의 할로젠원자로 치환 가능하다. 또한 Y와 관련하여 C1-C20의 탄화수소기를 가진 아미도기 또는 포스포도기의 예로서 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 디-n-프로필아미노기, 디이소프로필아미노기, 디-n-부틸아미노기, 디-sec-부틸아미노기, 디-tert-부틸아미노기, 디이소부틸아미노기, tert-부틸이소프로필아미노기, 디-n-헥실아미노기, 디-n-옥틸아미노기, 디-n-데실아미노기, 디페닐아미노기, 디벤질아미드기, 메틸에틸아미드기, 메틸페닐아미드기, 벤질헥실아미드기, 비스트리메틸실릴아미노기 또는 비스-tert-부틸디메틸실릴아미노기, 또는 동일 알킬치환 포스포도기이고, 이 중 바람직한 것은 디메틸아미노기, 디에틸아미노기 또는 디페닐아미드기; C1-C20 머캡토기의 예로서 메틸머캡탄, 에틸머캡탄, 프로필머캡탄, 이소프로필머캡탄, 1-부틸머캡탄, 이소펜틸머캡탄이고 바람직하기로는 에틸머캡탄, 또는 이소프로필머캡탄을 들 수 있다.

상기 화학식 1의 전이금속착체를 합성하기 위한 대표적인 단계는 치환 또는 비치환 아릴페녹사이드계 리간드를 합성한 후 이를 하나의 시클로펜타디엔 유도체를 가진 4족 전이금속 화합물과 반응시키는 것이다. 먼저 치환 또는 비치환 아릴페놀계 리간드를 합성하기 위해서는 하기 화학식 2와 같은 하나 또는 두개의 할로겐 원자로 치환된 아니솔화합물과 하기 화학식 3과 같은 치환 또는 비치환 아릴보로닉산을 유기포스핀 리간드와 함께 팔라듐 금속 화합물을 촉매로 하여 유기용매 하에서 바람직하게는 -20°C~120°C 범위에서 반응시켜 아릴치환 아니솔 화합물을 합성한 다음, 바람직하게는 -78°C~50°C의 범위에서 유기용매 존재하에서, 트리브로모보론 화합물과 반응시켜 아릴치환페녹사이드 리간드를 얻는다. 위와 같은 방법으로 합성한 리간드를 유기용매하에서 바람직하게는 -78°C~120°C 범위에서 수소화나트륨, 알킬리튬 또는 알킬마그네슘 할라이드 화합물과 반응시켜 음이온으로 만든 다음, 하기 화학식 4와 같은 하나의 시클로펜타디엔 유도체를 가진 4족 전이금속 화합물과 바람직하게 -20°C~120°C 사이에서 당량비로 리간드 교환반응 시켜 얻은 생성물을 정제하여 최종적으로 아릴페녹사이드계 전이금속 촉매 성분을 얻는다.

화학식 2

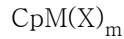


화학식 3



상기 화학식 2 또는 3에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 하나 이상의 할로젠원자가 임의로 치환된 C1~C20 선형 또는 비선형 알킬기, 하나 이상의 할로젠원자가 임의로 치환된 C1~C20의 선형 또는 비선형 알킬기를 함유한 실릴기, 하나 이상의 할로젠원자가 임의로 치환된 C6~C30의 아릴기, 하나 이상의 할로젠원자가 임의로 치환된 C7~C30의 아릴알킬기, 하나 이상의 할로젠원자가 임의로 치환된 C1~C20의 알킬알콕시기, C3~C20의 알킬 치환 실록시기 또는 C6~C20의 아릴기 치환 실록시기이고, 이들이 서로 임의로 결합하여 고리를 형성할 수도 있으며; Q는 할로젠 원자; Y는 수소원자, 할로젠원자, 하나 이상의 할로젠원자가 임의로 치환된 C1~C20의 선형 또는 비선형 알킬기 또는 이러한 알킬기를 함유한 실릴기, 하나 이상의 할로젠원자가 임의로 치환된 C6~C30의 아릴기, 하나 이상의 할로젠원자가 임의로 치환된 C7~C30 아릴알킬기, 하나 이상의 할로젠원자가 임의로 치환된 C1~20의 알킬알콕시기, C3~C20 알킬 치환 실록시기 C6~C20의 아릴 치환 실록시기, C1~C20의 탄화수소기를 가진 아미도기 또는 포스포니도기, 또는 C1~C20의 알킬 치환 머캡토기 또는 니트로기이다.

화학식 4

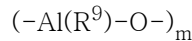


상기 식에서, Cp는 중심 금속과 η⁵-결합할 수 있는 시클로펜타디에닐 또는 그 유도체이고, M은 주기율표 4 족의 전이금속이며, X는 할로젠 원자, Cp 유도체가 아닌 C1~C20의 알킬기 또는 C7~C30의 아릴알킬기, C1~C20의 알킬알콕시기 또는 C3~C20 알킬치환 실록시기, C1~C20의 탄화수소기를 가진 아미도기이고, m은 전이금속의 산화수에 따라 2 또는 3 이다.

한편, 상기 화학식 1의 전이금속 촉매는 에틸렌 단독중합체 또는 α-올레핀 공단량체와의 공중합체 제조에 사용되는 활성 촉매 성분이 되기 위하여, 바람직하게는 전이금속 착제 중의 X 리간드를 추출하여 중심금속을 양이온화 시키면서 약한 결합력을 가진 반대이온, 즉 음이온으로 작용할 수 있는 알루미늄산 화합물 또는 붕소 화합물을 조촉매와 함께 작용할 수 있다.

본 발명에서 사용되는 알루미늄산 화합물로서는 일반적으로 잘 알려져 있는 바와 같이 하기 화학식 5 또는 6으로 표시되는 알루미늄산이 주로 사용된다.

화학식 5



화학식 6

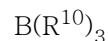


상기 식에서, R⁹는 C1~C20의 알킬기로서, 바람직하게는 메틸기 또는 이소부틸기이고, m과 p는 5-20 사이의 정수이다.

본 발명의 전이금속 촉매를 실제 활성 촉매로 사용하기 위한 두 성분간의 배합비는 일반적으로 중심금속:알루미늄의 몰비가 1:20 내지 1:10,000인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1:50 내지 1:5,000이다.

또한 본 발명에서 조촉매로 사용될 수 있는 붕소화합물은 미국특허 제 5,198,401호에서 볼 수 있는 바와 같이 하기 화학식 7 내지 9로 표시되는 화합물 중에서 선택 될 수 있다.

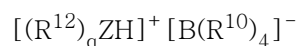
화학식 7



화학식 8



화학식 9



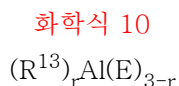
상기 식에서, B는 붕소원자; R^{10} 는 치환되지 않거나, 불소원자, 또는 불소원자에 의해 치환되거나 치환되지 않은 C1-C4의 알킬기 또는 알콕시기 중에서 선택된 3 내지 5 치환기를 가진 페닐기; R^{11} 는 고리형 C5-C7 방향족 양이온 또는 알킬 치환 방향족 양이온, 예를 들면 트리페닐메틸 양이온; Z는 질소 또는 인원자; R^{12} 은 C1-C4 알킬라디칼 또는 질소원자와 함께 2개의 C1-C4 알킬기로 치환된 아닐리니움 라디칼; q는 2 또는 3의 정수이다.

상기 붕소계 조촉매의 바람직한 예로는 트리스(펜타플루오로페닐)보레인, 트리스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레인, 트리스(2,3,4,5-테트라플루오로페닐)보레인, 트리스(3,4,5-트리플루오로페닐)보레인, 트리스(2,3,4-트리플루오로페닐)보레인, 페닐비스(펜타플루오로페닐)보레인, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(2,3,4,5-테트라플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(3,4,5-테트라플루오로페닐)보레이트, 테트라키스(2,2,4-트리플루오로페닐)보레이트, 페닐비스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 테트라키스(3,5-비스트리플루오로메틸페닐)보레이트를 들 수 있다. 또한 그것들의 특정 배합예로는 페로세늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 1,1'-디메틸페로세늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 은 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐메틸 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐메틸 테트라키스(3,5-비스트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(노르말 부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(노르말 부틸)암모늄 테트라키스(3,5-비스트리플루오로메틸페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-2,4,6-펜타메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(3,5-비스트리플루오로메틸페닐)보레이트, 디이소프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디시클로헥실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(메틸페닐)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 또는 트리(디메틸페닐)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트가 포함되고, 이 중 가장 바람직한 것은 N,N-디메틸아닐리니움 테트라키스펜타플루오르페닐보레이트, 트리페닐메틸리니움 테트라키스펜타플루오르페닐보레이트 또는 트리스펜타플루오르보보레인이다.

붕소계 조촉매를 사용하는 촉매계에서는 중심금속: 붕소원자의 몰비는 1: 0.01~1:100인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1:0.5~1:5이다.

한편, 필요에 따라서는 붕소 화합물과 유기알루미늄 화합물의 혼합물 또는 붕소 화합물과 상기한 알루미늄옥산의 혼합물의 형태로 사용할 수 있으며, 이 경우 알루미늄 화합물은 반응용매 내에서 촉매독으로 작용하는 극성 화합물을 제거하기 위해 사용되나, 촉매성분 중 X가 할로젠일 경우에는 알킬화제로도 작용할 수 있다.

상기 유기알루미늄 화합물은 하기 화학식 10으로 표시된다.



상기 식에서, R^{13} 은 C1~C8 사이의 알킬기; E는 수소원자 또는 할로젠원자; r은 1~3사이의 정수이다.

상기 유기알루미늄 화합물로 사용할 수 있는 구체적인 예로서는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 및 트리헥실알루미늄을 포함하는 트리알킬알루미늄; 디메틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄클로라이드, 디프로필알루미늄 클로라이드, 디이소부틸알루미늄클로라이드, 및 디헥실알루미늄클로라이드를 포함하는 디알킬알루미늄클로라이드; 메틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄디클로라이드, 프로필알루미늄디클로라이드, 이소부틸알루미늄디클로라이드, 및 헥실알루미늄디클로라이드를 포함하는 알킬알루미늄디클로라이드; 디메틸알루미늄히드라이드, 디에틸알루미늄히드라이드, 디프로필알루미늄히드라이드, 디이소부틸알루미늄히드라이드 및 디헥실알루미늄히드라이드를 포함하는 디알킬알루미늄히드라이드를 들 수 있으며, 바람직하게는 트리알킬알루미늄, 보다 바람직하게는 트리에틸알루미늄 및 트리아이소부틸알루미늄이다.

이 때 중심금속: 붕소원자: 알루미늄원자의 몰비는 바람직하게는 1: 0.1~100: 10~1,000, 보다 바람직하게는 1: 0.5~5: 25~500 이다.

본 발명의 다른 측면으로서 상기 전이금속 촉매계를 이용한 에틸렌 중합체의 제조방법은 적절한 유기용매의 존재하에 상기의 전이금속 촉매, 조촉매, 및 에틸렌 또는 필요시 비닐계 공단량체를 접촉시켜 진행된다. 이 때 전이금속 촉매와 조촉매 성분은 별도로 반응기 내에 투입하거나 또는 각 성분을 미리 혼합하여 반응기에 투입할 수 있으며, 투입 순서, 온도 또는 농도 등의 혼합조건은 별도의 제한이 없다.

상기 제조방법에 사용될 수 있는 바람직한 유기용매는 C3-C20의 탄화수소이며, 그 구체적인 예로는 부탄, 이소부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄, 노난, 데칸, 도데칸, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등을 들 수 있다.

구체적으로 에틸렌 단독중합체인 고밀도폴리에틸렌(HDPE)의 제조시에는 단량체로서 에틸렌을 단독으로 사용하며, 본 발명에 적합한 에틸렌의 압력은 1 ~ 1000 기압이며 더욱 바람직하게는 10 ~ 150기압이다. 또한 중합반응 온도는 80°C ~ 300°C 사이에서, 바람직하기로는 120°C ~ 250°C에서 행해지는 것이 효과적이다.

또한 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체를 제조할 경우에는 에틸렌과 함께 공단량체로서 C3~C18의 α -올레핀을 사용할 수 있으며, 바람직하기로는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-헥사데센, 및 1-옥타데센으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 보다 바람직하게는 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 또는 1-데센과 에틸렌을 공중합시킬 수 있다. 이 경우 바람직한 에틸렌의 압력 및 중합반응 온도는 상기 고밀도폴리에틸렌의 제조의 경우와 동일하며, 본 발명의 방법에 따라 제조된 에틸렌 공중합체는 보통 에틸렌 60 중량% 이상을 함유하며, 바람직하기로는 75 중량 %의 에틸렌을 포함한다. 상기한 바와 같이, 공단량체로 C4~C10의 α -올레핀을 사용하여 제조된 선형저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)은 0.910 에서 0.940 g/cc의 밀도영역을 가지며, 0.910 g/cc 이하의 초저밀도 폴리에틸렌(VLDPE 또는 ULDPE) 까지 확장이 가능하다. 또한 본 발명에 따른 에틸렌 단독중합체 또는 공중합체 제조시 분자량을 조절하기 위해 수소를 분자량조절제로 사용할 수 있으며, 통상 80,000~500,000 범위의 중량평균분자량(Mw)을 갖는다.

본 발명에서 제시된 촉매계는 중합반응기 내에서 균일한 형태로 존재하기 때문에 해당 중합체의 용융점 이상의 온도에서 실시하는 용액중합공정에 적용하는 것이 바람직하다. 그러나 미국특허 제4,752,597호에 개시된 바와 같이 다공성 금속옥사이드 지지체에 상기 전이금속 촉매 및 조촉매를 지지시켜 비균일 촉매계로서 슬러리 중합이나 기상 중합 공정에 이용될 수도 있다.

이하 실시예를 통하여 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 하기의 실시예에 의하여 본 발명의 범주가 반드시 한정되는 것은 아니다.

별도로 언급되는 경우를 제외하고 모든 리간드 및 촉매 합성 실험은 질소 분위기 하에서 표준 슐렌크(Schlenk) 또는 글로브박스 기술을 사용하여 수행되었으며 반응에 사용되는 유기용매는 나트륨금속과 벤조페논 하에서 환류시켜 수분을 제거하여 사용직전 증류하여 사용하였다. 합성된 리간드 및 촉매의 ¹H-NMR 분석은 상온에서 Varian Oxford 300 MHz을 사용하여 수행하였다.

중합용매인 노말헵탄은 분자체5A와 활성알루미늄이나 충전된 관을 통과시키고 고순도의 질소로 버블링시켜 수분, 산소 및 기타 촉매독 물질을 충분히 제거시킨 후 사용하였다. 중합된 중합체는 아래에 설명된 방법에 의하여 분석되었다.

1. 용융흐름지수 (MI)

ASTM D 2839에 의거하여 측정하였다.

2. 밀도

ASTM D 1505에 의거, 밀도구배관을 사용하여 측정하였다.

3. 용융점 (Tm) 분석

Dupont DSC2910을 이용하여 질소분위기 하에서 10°C/min의 속도로 2nd 가열조건에서 측정하였다.

4. 분자량 및 분자량분포

PL Mixed-BX2+ preCol이 장착된 PL210 GPC를 이용하여 135°C에서 1.0mL/min의 속도로 1,2,3-트리클로로벤젠 용매 하에서 측정하였으며, PL 폴리스티렌 표준물질을 사용하여 분자량을 보정하였다.

5. 공중합체 중의 α -올레핀 함량 (중량%)

Bruker DRX500 핵자기공명분광기를 이용하여 125MHz에서 1,2,4 트리클로로벤젠/ C_6D_6 (7/3 중량분율) 혼합용매를 사용하여 120°C에서 ^{13}C -NMR 모드로 측정하였다. (참고문헌: Randal, J. C. *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1980, C29, 201)

제조예 1

4-메틸-2,6-비스(2'-이소프로필페닐)페놀의 합성

2,6-디브로모-4-메틸아니솔(400mg, 1.43mmol), 2-이소프로필페닐보로닉산(720mg, 4.39mmol), 팔라듐아세테이트(14mg, 0.062mmol), 트리페닐포스핀(60mg, 0.23mmol) 및 인산칼륨(940mg, 4.43mmol)을 투입한 플라스크에 1mL의 물과 4 mL의 디메톡시에탄 혼합용액을 넣고 상온에서 6시간 환류시킨다. 상온으로 냉각시킨 후 염화암모늄 수용액(5mL)과 10 mL의 디에틸에테르를 주입한 다음 유기층을 분리하고 잔류물을 디에틸에테르로 추출하여 모아진 유기층을 마그네슘설레이트로 건조시킨 후 휘발물질을 제거하여 4-메틸-2,6-비스(2'-이소프로필페닐)아니솔 회색고체 670mg을 얻었다. 얻어진 아니솔은 별도의 정제과정 없이 5mL의 메틸렌클로라이드에 녹인 후 -78°C에서 3mL의 보론트리브로마이드(1M 메틸렌클로라이드 용액)를 적가한 후 서서히 상온으로 온도를 올리면서 반응시켰다. 반응 후 물(5mL)과 디에틸에테르(10mL) 혼합용액을 투입한 다음 유기층을 분리하고 수용액 층을 디에틸에테르로 추출(5mL×3)하여 모아진 유기층 건조시킨 후 휘발성분을 감압하에 제거한 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피관을 이용하여 헥산과 메틸렌클로라이드 혼합용매 하에서 정제하여 백색의 고체물질인 4-메틸-2,6-비스(2'-이소프로필페닐)페놀 0.47 g을 수득하였다.

수율: 95 %, 1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 1.12 1.19 (m, 12H), 2.34 (s, 3H), 2.93 (m, 2H), 4.51 (s, 1H), 6.95 (s, 2H), 7.24 (d, 4H), 7.42 (t, 4H) ppm

(디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(4-메틸-2,6-비스(2'-이소프로필페닐)페녹시)티타늄(IV)의 합성

4-메틸-2,6-비스(2'-이소프로필페닐)페놀(344mg, 1mmol)과 나트륨하이드라이드(72mg, 3mmol)를 톨루엔 10mL에 녹인 후 4시간 동안 환류반응 시켰다. 이후 상온으로 냉각시킨 다음 (트리클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)티타늄(IV) (289mg, 1mmol)을 5mL의 톨루엔에 녹인 용액을 서서히 적가시키고 24시간 동안 환류반응을 시켰다. 반응이 완료되면 휘발물질을 제거하고 정제된 헥산으로 세정한 후 톨루엔/헥산 혼합용액으로 -35°C에서 재결정하여 여과한후 감압 건조시켜 적색의 고체성분 352mg을 얻었다.

수율: 67 %; 1H -NMR (C_6D_6) δ = 0.95 1.26 (m, 12H), 1.62 (s, 15H), 1.88 (s, 3H), 3.17 (m, 2H), 6.94-7.29 (m, 10H) ppm

실시예 1

충분히 건조 후 질소로 치환시킨 500 mL 용량의 스테인레스스틸 반응기에 노말헵탄 300 mL를 넣은 다음 0.5mL의 트리이소부틸알루미늄(Aldrich) 2.00 mM 노말헵탄 용액을 투입하였다. 이후 반응기의 온도를 140°C까지 가열한 다음 제조예 1에서 합성한 (디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(4-메틸-2,6-비스(2'-이소프로필페닐)페녹시)티타늄(IV). (5 mM 톨루엔 용액) 0.2mL와 0.3mL의 트리페닐메틸리튬테트라키스펜타플루오르페닐보레이트 (99%, Boulder Scientific) 5mM 톨루엔 용액을 순차적으로 투입한 다음 에틸렌으로 반응기내의 압력을 30기압까지 채운 후 연속적으로 공급하여 중합되도록 하였다. 반응시작 10분 후 10mL의 에탄올 (10 vol % 염산수용액 함유) 을 투입하여 중합을 종료시킨 다음 1500 mL의 에탄올로 4 시간 동안 교반한 후 반응생성물을 여과, 분리하였다. 회수된 반응생성물을 60°C의 진공 오븐에서 8시간 동안 건조시킨 결과 7.3g의 중합체가 얻어졌다. 중합체의 용융점은 132.1°C, 멜트인덱스 0.001 g/10min 이하, 겔크로마토그래피에 의한 분석시 중량평균분자량이 393,000, 분자량분포가 3.36이었다.

실시예 2

실시에 1과 동일하게 준비된 반응기에 1-옥텐 15mL를 주입하고 0.75mL의 트리이소부틸알루미늄 트리이소부틸알루미늄 (Aldrich) 200 mM 노말헵탄 용액을 투입한 다음에 (디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐) (4-메틸-2,6-비스(2'-이소프로필페닐)페녹시)티타늄(IV). (5 mM 톨루엔 용액) 0.3mL와 0.45mL의 트리페닐메틸리튬테트라키스펜타플루오르페닐보레이트 (Boulder Scientific) 5 mM 톨루엔 용액을 주입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 중합을 수행하였다. 건조된 중합체 4.0g을 얻었고 겔 크로마토그래피 분석 시 중량평균분자량 175,000, 분자량분포가 5.91이었으며, 멜트인덱스 0.12 g/10min, 중합체의 용융점은 114.7°C, 밀도는 0.9215, 1-옥텐 함량 7.8 중량%이었다.

제조예 2

4-메틸-2-(2'-이소프로필페닐)페놀의 합성

2-브로모-4-메틸아니솔(600mg, 2.98mmol), 2-이소프로필페닐보로닉산(734mg, 4.47mmol), 팔라듐아세테이트 (16mg, 0.074mmol), 트리페닐포스핀(72mg, 0.27mmol) 및 인산칼륨(1.12g, 5.28mmol)을 투입한 플라스크에 1mL의 물과 4 mL의 디메톡시에탄 혼합용액을 넣고 상온에서 6시간 환류시켰다. 상온으로 냉각시킨 후 염화암모늄 수용액(5ml)과 10 mL의 디에틸에테르를 주입한 다음 유기층을 분리하고 잔류물을 디에틸에테르로 추출하여 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조시킨 후 휘발물질을 제거하여 4-메틸-2-(2'-이소프로필페닐)아니솔 회색고체 850mg을 얻었다. 얻어진 아니솔은 별도의 정제과정 없이 5mL의 메틸렌클로라이드에 녹인 후 -78°C에서 3mL의 보론티리브로마이드(1M 메틸렌클로라이드 용액)를 적가한 후 서서히 상온으로 온도를 올리면서 반응시켰다. 반응 후, 물(5ml)과 디에틸에테르(10ml) 혼합용액을 투입한 다음 유기층을 분리하고 수용액 층을 디에틸에테르로 추출(5mL×3)하여 모아진 유기층 건조시킨 후 휘발성분을 감압하에 제거한 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피관을 이용하여 헥산과 메틸렌클로라이드 혼합용매하에서 정제하여 백색의 고체물질인 4-메틸-2,6-(2'-이소프로필페닐)페놀 633mg을 수득하였다.

수율: 93%, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1.10 1.21(q, 6H), 2.33 (s, 3H), 2.91 (m, 1H), 4.63 (s, 1H), 6.87 7.51 (m, 7H) ppm

(디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(4-메틸-2-(2'-이소프로필페닐)페녹시)티타늄(IV)의 합성

4-메틸-2-(2'-이소프로필페닐)페놀(1g, 4.41mmol)과 나트륨하이드라이드(318mg, 13.25mmol)를 톨루엔 10mL에 녹인 후 4시간 동안 환류반응시킨다. 이후 상온으로 냉각시킨 다음 (트리클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)티타늄(IV) (1.15g, 4.0mmol)을 5mL의 톨루엔에 녹인 용액을 서서히 적가시키고 24시간동안 환류반응을 시켰다. 반응이 완료되면 휘발물질을 제거하고 정제된 헥산으로 세정한 후, 톨루엔/헥산 혼합용액으로 -35°C에서 재결정하여 여과한 후 감압 건조시켜 적색의 고체성분 1.53g을 얻었다.

수율: 67%, $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ = 0.96 1.07 (m, 6H), 1.76 (s, 15H), 1.89 (s, 3H), 2.99 (m, 1H), 6.85 7.37 (m, 7H) ppm

실시예 3

제조예 2에서 합성된 (디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐) (4-메틸-2-(2'-이소프로필페닐)페녹시)티타늄(IV) (5 mM 톨루엔 용액) 0.2mL를 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 조건으로 중합을 수행하였다. 생성된 중합체를 건조하여 5.5g의 중합체가 얻어졌으며 중합체의 용융점은 132.1°C, 멜트인덱스 0.06g/10min, 겔크로마토그래피 분석시 중량평균분자량이 188,000, 분자량분포가 4.30이었다.

제조예 3

4-메틸-2,6-디페닐페놀의 합성

2,6-디브로모-4-메틸아니솔(400mg, 1.43mmol), 페닐보로닉산(535mg, 4.39mmol), 팔라듐아세테이트(14mg, 0.062mmol), 트리페닐포스핀(60mg, 0.23mmol) 및 인산칼륨(940mg, 4.43mmol)을 투입한 플라스크에 1mL의 물과 4 mL의 디메톡시에탄 혼합용액을 넣고 상온에서 6시간 환류시켰다. 상온으로 냉각시킨 후 염화암모늄 수용액(5ml)과 10 mL의 디에틸에테르를 주입한 다음 유기층을 분리하고 잔류물을 디에틸에테르로 추출하여 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조시킨 후 휘발물질을 제거하여 4-메틸-2,6-디페닐아니솔 회색고체 420mg을 얻었다. 얻어진 아니솔을 별도의 정제과정 없이 5mL의 메틸렌클로라이드에 녹인 후 -78°C에서 3mL의 보론티리브로마이드(1M 메틸렌클로라이드 용액)

를 적가한 후 서서히 상온으로 온도를 올리면서 반응시켰다. 반응 후 물(5ml)과 디에틸에테르(10ml) 혼합용액을 투입한 다음 유기층을 분리하고 수용액 층을 디에틸에테르로 추출(5mL×3)하여 모아진 유기층 건조시킨 후 휘발성분을 감압하에 제거한 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피관을 이용하여 헥산/메틸렌클로라이드 혼합용매하에서 정제하여 백색의 고체 물질인 4-메틸-2,6-디페닐페놀 333mg을 수득하였다.

수율: 89 %, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 2.36 (s, 3H), 5.24 (s, 1H), 7.01 (s, 2H), 7.37 (t, 2H), 7.47 (t, 4H), 7.54 (d, 4H) ppm

(디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(4-메틸-2,6-디페닐페녹시)티타늄(IV)의 합성

4-메틸-2,6-디페닐페놀 (400mg, 1.53mmol)과 나트륨하이드라이드(110mg, 4.60mmol)를 톨루엔 10mL에 녹인 후 4시간 동안 환류반응 시켰다. 이후 상온으로 냉각시킨 다음 (트리클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)티타늄(IV)(376mg, 1.30mmol)을 5mL의 톨루엔에 녹인 용액을 서서히 적가시키고 24시간 동안 환류반응을 시켰다. 반응이 완료되면 휘발물질을 제거하고 정제된 헥산으로 세정한 후 톨루엔/헥산 혼합용액으로 -35°C 에서 재결정하여 여과한 후 감압 건조시켜 적색의 고체성분 308mg을 얻었다.

수율: 46%, $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ = 1.87 (s,3H), 1.67 (s, 15H), 6.97 7.18 (m, 12H) ppm

실시예 4

제조예 3에서 합성된 (디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐) (4-메틸-2,6-디페닐페녹시)티타늄(IV) (5 mM 톨루엔 용액) 0.2mL를 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 조건으로 중합을 수행하였다. 생성된 중합체를 건조하여 5.8g의 중합체가 얻어졌으며 중합체의 용융점은 131.4°C , 멜트인덱스 0.011g/10min, 겔크로마토그래피 분석시 중량평균분자량이 349,000이고, 분자량분포가 2.74이었다.

제조예 4

(디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2-페닐페녹시)티타늄(IV)의 합성

0.86g (5.07mmol)의 2-페닐페놀(Aldrich, 99%)을 40mL 톨루엔에 녹인 후 2.4mL의 부틸리튬(2.5M 헥산용액)을 0°C 에서 서서히 적가하였다. 상온에서 12시간 동안 반응시킨 후 (트리클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)티타늄(IV)(1.32g, 4.56mmol)을 10mL의 톨루엔에 녹인 용액을 0°C 에서 서서히 적가시켰다. 상온에서 12시간 동안 교반시킨 후 여과한 다음 휘발물질을 제거하고 톨루엔/헥산 혼합용액으로 -35°C 에서 재결정하여 주황색의 고체성분 1.64g을 얻었다.

수율: 85%; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ = 1,68 (s, 15H), 6.82-7.26 (m, 9H) ppm

실시예 5

제조예 4에서 합성된 (디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐) (2-페닐페녹시)티타늄(IV) (5 mM 톨루엔 용액) 0.2mL를 사용한 것을 제외하고는 실시예2와 동일한 조건으로 중합을 수행하였다. 생성된 중합체를 건조하여 10.5g의 중합체가 얻어졌으며 중합체의 용융점은 130.3°C , 멜트인덱스 0.001g/10min 이하, 겔크로마토그래피 분석시 중량평균분자량이 303,000이었고, 분자량분포가 3.4이었다.

실시예 6

제조예 4에서 합성된 (디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐) (2-페닐페녹시)티타늄(IV) (5 mM 톨루엔 용액) 0.3mL를 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 중합을 수행하였다. 건조된 중합체 7.8g을 얻었고 겔 크로마토그래피 분석시 중량평균분자량 139,000, 분자량분포가 2.5이었으며, 멜트인덱스 0.2g/10min, 용융점은 118.7°C , 밀도는 0.9197, 1-옥텐 함량 4.5 중량%이었다.

제조예 5

2-이소프로필-6-페닐페놀의 합성

2-브로모-6-이소프로필아니솔(1.98g, 8.64mmol), 페닐보로닉산(2.10g, 17.28mmol), 팔라듐아세테이트(96mg, 0.43mmol), 트리페닐포스핀(0.225g, 0.86mmol) 및 인산칼륨(11g, 51.84mmol)을 투입한 플라스크에 8mL의 물과 32mL의 디메톡시에탄 혼합용액을 넣고 상온에서 12시간 환류시켰다. 상온으로 냉각시킨 후 염화암모늄 수용액(15ml)과 30mL의 디에틸에테르를 주입한 다음 유기층을 분리하고 잔류물을 디에틸에테르로 추출하여 모아진 유기층을 황산 마그네슘로 건조시킨 후 휘발물질을 제거하여 2-이소프로필-6-페닐아니솔 흰색 고체 2g을 얻었다. 얻어진 아니솔은 별도의 정제과정없이 15mL의 메틸렌클로라이드에 녹인 후 -78°C에서 12mL의 보론티리브로마이드(1M 메틸렌클로라이드 용액)를 적가한 후 서서히 상온으로 온도를 올리면서 12 시간 동안 반응시켰다. 반응 후 물(15ml)과 디에틸에테르(30ml) 혼합용액을 투입한 다음 유기층을 분리하고 수용액 층을 디에틸에테르로 추출(15mL×3)하여 모아진 유기층 건조시킨 후 휘발 성분을 감압하에 제거한 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피관을 이용하여 헥산과 메틸렌클로라이드 혼합용매하에서 정제하여 백색의 고체물질인 2-이소프로필-6-페닐페놀 1.72g을 수득하였다.

수율: 94 %, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1.307 (d, 6H), 3.45 (m, 1H), 5.09 (s, 1H), 6.95-7.43 (m, 8H) ppm

(디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2-이소프로필-6-페닐페녹시)티타늄(IV)의 합성

2-이소프로필-6-페닐페놀(700mg, 3.28mmol)과 나트륨하이드라이드(236mg, 9.84mmol)를 톨루엔 10mL에 녹인 후 4 시간 동안 환류반응 시켰다. 이후 상온으로 냉각시킨 다음 (트리클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)티타늄(IV)(930mg, 3.21mmol)을 5mL의 톨루엔에 녹인 용액을 서서히 적가시키고 24시간 동안 환류반응을 시켰다. 반응이 완료되면 휘발물질을 제거하고 정제된 헥산으로 세정한 후 톨루엔/헥산 혼합용액으로 -35°C에서 재결정하여 여과한 후 감압 건조시켜 적색의 고체성분 1.0g을 얻는다.

수율: 64%, $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ = 1.324 (d, 6H), 1.63 (s, 15H), 3.53 (m, 1H), 7.05-7.66 (m, 8H) ppm

실시예 7

제조예 5에서 합성된 (디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐) (2-이소프로필-6-페닐페녹시)티타늄(IV) (5 mM 톨루엔 용액) 0.2mL를 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 조건으로 중합을 수행하였다. 생성된 중합체를 건조하여 5.5g의 중합체가 얻어졌으며 중합체의 용융점은 132.6°C, 펠트인덱스 0.002g/10min, 젤크로마토그래피 분석시 중량평균분자량이 390,000이었고, 분자량분포가 4.08이었다.

제조예 6**4-메틸-2,6-비스(3',5'-디메틸페닐)페놀의 합성**

2,6-디브로모-4-메틸아니솔(400mg, 1.43mmol), 3,5-디메틸페닐보로닉산(658mg, 4.39mmol), 팔라듐아세테이트(14mg, 0.062mmol), 트리페닐포스핀(60mg, 0.23mmol) 및 인산칼륨(940mg, 4.43mmol)을 투입한 플라스크에 1mL의 물과 4mL의 디메톡시에탄 혼합용액을 넣고 상온에서 6시간 환류시켰다. 상온으로 냉각시킨 후 염화암모늄 수용액(5ml)과 10 mL의 디에틸에테르를 주입한 다음 유기층을 분리하고 잔류물을 디에틸에테르로 추출하여 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조시킨 후 휘발물질을 제거하여 4-메틸-2,6-비스(3',5'-디메틸페닐)아니솔 흰색고체 453mg(수율 96%)을 얻었다. 얻어진 아니솔은 별도의 정제과정없이 5mL의 메틸렌클로라이드에 녹인 후 -78°C에서 3mL의 보론티리브로마이드(1M 메틸렌클로라이드 용액)를 적가한 후 서서히 상온으로 온도를 올리면서 반응시켰다. 반응 후 물(5ml)과 디에틸에테르(10ml) 혼합용액을 투입한 다음 유기층을 분리하고 수용액 층을 디에틸에테르로 추출(5mL×3)하여 모아진 유기층 건조시킨 후 휘발성분을 감압하에 제거한 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피관을 이용하여 헥산과 메틸렌클로라이드 혼합용매하에서 정제하여 백색의 고체물질인 4-메틸-2,6-비스(3',5'-디메틸페닐)페놀 0.41 g을 수득하였다.

수율: 92 %, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1.55 (s, 3H), 2.37 (s, 12H), 5.35 (s, 1H), 7.05 (s, 2H), 7.15 (s, 4H), 7.27 (4, 2H) ppm

제조예 7

4-메틸-2,6-비스(비페닐)페놀의 합성

2,6-디브로모-4-메틸아니솔(400mg, 1.43mmol), 비페닐보로닉산(870 mg, 4.39mmol), 팔라듐아세테이트(14mg, 0.062mmol), 트리페닐포스핀(60mg, 0.23mmol) 및 인산칼륨(940mg, 4.43mmol)을 투입한 플라스크에 1mL의 물과 4mL의 디메톡시에탄 혼합용액을 넣고 상온에서 6시간 환류시켰다. 상온으로 냉각시킨 후 염화암모늄 수용액(5ml)과 10 mL의 디에틸에테르를 주입한 다음 유기층을 분리하고 잔류물을 디에틸에테르로 추출하여 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조시킨 후 휘발물질을 제거하여 4-메틸-2,6-비스(비페닐)아니솔 흰색고체 560mg(수율 95%)을 얻었다. 얻어진 아니솔은 별도의 정제과정 없이 5mL의 메틸렌클로라이드에 녹인 후 -78°C에서 3mL의 보론티리브로마이드(1M 메틸렌클로라이드 용액)를 적가한 후 서서히 상온으로 온도를 올리면서 반응시켰다. 반응 후 물(5ml)과 디에틸에테르(10ml) 혼합용액을 투입한 다음 유기층을 분리하고, 수용액 층을 디에틸에테르로 추출(5mL×3)하여 모아진 유기층 건조시킨 후 휘발 성분을 감압하에 제거한 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피관을 이용하여 헥산과 메틸렌클로라이드 혼합용매하에서 정제하여 백색의 고체물질인 4-메틸-2,6-비스(비페닐)페놀 540mg을 수득하였다.

수율: 92%, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 2.39 (s, 3H), 5.34 (s, 1H), 7.16 7.72 (m, 20H) ppm

(디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(4-메틸-2,6-비스(비페닐)페녹시)티타늄(IV)의 합성

4-메틸-2,6-비스(비페닐)페놀 (206mg, 0.5mmol)과 나트륨하이드라이드(36mg, 1.5mmol)를 톨루엔 10mL에 녹인 후 1 시간 동안 환류반응 시켰다. 이후 상온으로 냉각시킨 다음 (트리클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)티타늄(IV)(130mg, 0.45mmol)을 10mL의 톨루엔에 녹인 용액을 서서히 적가시키고 24시간동안 환류반응을 시켰다. 반응이 완료되면 휘발물질을 제거하고 정제된 헥산으로 세정한 후 톨루엔/헥산 혼합용액으로 -35°C에서 재결정하여 여과한후 감압 건조시켜 노란색의 고체성분 0.12g을 얻었다.

수율: 42%, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1.60 (s, 15H), 2.48 (s, 3H), 7.08 8.15 (m, 20H) ppm

제조예 8**4-메틸-2,6-비스(1'-나프틸)페놀의 합성**

2,6-디브로모-4-메틸아니솔(700mg, 2.63mmol), 1-나프틸보로닉산(1.39g, 8.07mmol), 팔라듐아세테이트(25mg, 0.12mmol), 트리페닐포스핀(94mg, 0.35mmol) 및 인산칼륨(1.9g, 8.9mmol)을 투입한 플라스크에 1mL의 물과 4 mL의 디메톡시에탄 혼합용액을 넣고 상온에서 6시간 환류시켰다. 상온으로 냉각시킨 후 염화암모늄 수용액(5ml)과 10 mL의 디에틸에테르를 주입한 다음 유기층을 분리하고 잔류물을 디에틸에테르로 추출하여 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조시킨 후 휘발물질을 제거하여 4-메틸-2,6-비스(1'-나프틸)아니솔 회색고체 880mg (수율 89%)을 얻었다. 얻어진 아니솔은 별도의 정제과정 없이 10mL의 메틸렌클로라이드에 녹인 후 -78°C에서 5mL의 보론티리브로마이드(1M 메틸렌클로라이드 용액)를 적가한 후 서서히 상온으로 온도를 올리면서 반응시켰다. 반응 후 물(5ml)과 디에틸에테르(10ml) 혼합용액을 투입한 다음 유기층을 분리하고 수용액 층을 디에틸에테르로 추출(5mL×3)하여 모아진 유기층 건조시킨 후 휘발 성분을 감압하에 제거한 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피관을 이용하여 헥산과 메틸렌클로라이드 혼합용매하에서 정제하여 백색의 고체물질인 4-메틸-2,6-비스(1'-나프틸)페놀 805mg을 수득하였다.

수율:85%, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 2.41(s,3H), 4.71(s,1H), 7.21-7.92 (m,16H) ppm

비교 제조예 1**(디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2,6-디-tert-부틸페녹시)티타늄(IV)의 합성**

600mg (2.91mmol)의 2,6-디-tert-부틸페놀(Aldrich, 99%)을 30mL의 디에틸에테르에 녹인 후 1.28mL의 부틸리튬 (2.5M 헥산용액)을 -31°C에서 서서히 적가하였다. 한시간 동안 유지시킨 후 상온에서 6 시간 동안 교반하였다. 얻어진 혼합물을 디에틸에테르에 녹인 후 (트리클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)티타늄(IV)(752mg, 2.60mmol)을 10mL의 디에틸에테르에 녹인 용액을 -30°C에서 서서히 적가시켰다. 한시간 동안 유지한 후 상온에서 6시간 동안 교반하였다. 얻어진 혼합물의 용매를 제거하고 10 mL의 톨루엔에 녹인 후 재결정하여 적색의 고체 성분 829mg을 얻었다.

수율: 69%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1.37 (s, 18H), 2.10 (s, 15H), 6.50 7.20 (m, 3H) ppm

비교예 1

비교 제조예 1에서 합성된 (디클로로)(펜타메틸사이클로펜타디에닐) (2,6-디-tert-부틸페녹시)티타늄(IV) (5 mM 톨루엔 용액) 0.2mL를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 중합을 수행하였다. 생성된 중합체를 건조하여 1.4g의 중합체가 얻어졌으며 중합체의 용융점은 133.1°C, 멜트인덱스 0.25g/10min, 겔크로마토그래피 분석시 중량평균 분자량이 182,000, 분자량분포가 5.76이었다.

비교예 2

(트리메틸)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)티타늄(IV) (97%, Strem) (5 mM 톨루엔 용액) 0.2mL, 0.24mL의 트리아소부틸 알루미늄 (Aldrich) 200 mM 노말헵탄 용액 및 0.25mL의 트리페닐메틸리니움테트라키스펜타플루오르페닐보레이트 (99%, Boulder Scientific) 5mM 톨루엔 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 조건으로 중합을 수행하였다. 생성된 중합체를 건조하여 3.0g의 중합체가 얻어졌으며 중합체의 용융점은 132.0°C, 멜트인덱스 0.16g/10min, 겔크로마토그래피 분석시 중량평균분자량이 150,000, 분자량분포가 5.47이었다.

비교예 3

(트리메틸)(펜타메틸사이클로펜타디에닐)티타늄(IV) (97%, Strem)(5 mM 톨루엔 용액) 0.4mL, 1.0mL의 트리아소부틸 알루미늄 (Aldrich) 200 mM 노말헵탄 용액 및 0.6mL의 트리페닐메틸리니움테트라키스펜타플루오르페닐보레이트 (99%, Boulder Scientific) 5mM 톨루엔 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일하게 중합을 수행하였다. 건조된 중합체 1.1g을 얻었다.

비교예 4

촉매성분으로 rac-디메틸실릴비스(2-메틸인덴yl) 지르코늄디클로라이드 (Boulder Scientific) (5 mM 톨루엔 용액) 0.2mL를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 중합을 수행하였다. 생성된 중합체를 건조하여 25.0g의 중합체가 얻어졌으며 중합체의 용융점은 132.5°C, 멜트인덱스 4.4g/10min, 겔크로마토그래피 분석시 중량평균분자량이 59,000, 분자량분포가 8.9이었다.

비교예 5

촉매성분으로 rac-디메틸실릴비스(2-메틸인덴yl) 지르코늄디클로라이드 (Boulder Scientific) (5 mM 톨루엔 용액) 0.3mL를 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 조건으로 중합을 수행하였다. 생성된 중합체를 건조하여 15.0g의 중합체가 얻어졌으며 중합체의 용융점은 123.2°C, 멜트인덱스 110g/10min, 겔크로마토그래피 분석시 중량평균분자량이 28,000, 분자량분포가 12.0, 1-옥텐 함량 2.4 중량%이었다.

발명의 효과

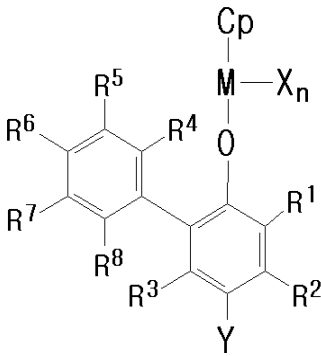
본 발명에 따른 아릴페녹시 촉매계는 취급이 용이하고 환경친화적인 원료물질을 사용하여 높은 수율로 합성할 수 있을 뿐 아니라, 열적안정성이 뛰어나 고온의 용액중합조건에서도 높은 촉매활성을 보이면서 고분자량의 중합체를 생성시킬 수 있기 때문에 이미 알려진 비메탈로센계 단일 활성점 촉매에 비해 실용성이 높고, 따라서 다양한 물성을 갖는 에틸렌 단독중합체 또는 α -올레핀과의 공중합체의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

전이금속 주위에 시클로펜타디엔 유도체 및 오르토 (*ortho*-) 위치에 적어도 하나 이상의 아릴 유도체가 치환된 아릴페녹시 사이드를 고정 리간드로 하여 리간드 상호간 가교되지 않은 하기 화학식 1로 표시되는 아릴페녹시계 전이금속 촉매:

[화학식 1]



상기 식에서, M은 주기율표 상 4 족의 전이금속이고;

Cp는 중심 금속과 η^5 -결합할 수 있는 시클로펜타디에닐 음이온 또는 그 유도체이며;

아릴페녹사이드 리간드 상의 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 하나 이상의 할로겐 원자가 임의로 치환된 C1-C20의 선형 또는 비선형 알킬기, 하나 이상의 할로겐 원자가 임의로 치환된 C1-C20의 선형 또는 비선형 알킬기를 포함하는 실릴기, 하나 이상의 할로겐 원자가 임의로 치환된 C6-C30의 아릴기, 하나 이상의 할로겐 원자가 임의로 치환된 C7-C30 아릴알킬기, 하나 이상의 할로겐 원자가 임의로 치환된 C1-C20의 알킬 알콕시기, C3-C20의 알킬 치환 실록시기 또는 C6-20의 아릴 치환 실록시기이고, 이들 치환기는 서로 임의로 결합하여 고리를 형성할 수도 있고;

X는 할로겐 원자, Cp 유도체가 아닌 C1-C20의 알킬기, C7-C30의 아릴알킬기, C1-C20의 알킬기를 가진 알콕시기, C3-C20 알킬치환 실록시기, 및 C1-C20의 탄화수소를 가진 아미도기로 이루어진 군으로부터 각각 독립적으로 선택되거나, 또는 두개 이상의 상기 치환기가 동시에 선택될 수 있으며;

Y는 수소 원자, 할로겐 원자, 하나 이상의 할로겐 원자가 임의로 치환된 C1-C20 선형 또는 비선형 알킬기, 이러한 알킬기를 함유한 실릴기, 하나 이상의 할로겐 원자가 임의로 치환된 C6-C30의 아릴기, 하나 이상의 할로겐 원자가 임의로 치환된 C7-C30 아릴알킬기, 하나 이상의 할로겐 원자가 임의로 치환된 C1-20의 알킬 알콕시기, C3-C20 알킬 치환 실록시기, C6-C20 아릴 치환 실록시기, C1-C20의 탄화수소를 가진 아미도기 또는 포스피니도기, 또는 C1-C20 알킬 치환 머캡토기 또는 니트로기이고; n은 전이금속의 산화수에 따라 1 또는 2이다.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 M은 티타늄, 지르코늄, 및 hafnium으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 아릴페녹사이드 전이금속 촉매.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 Cp는 중심 금속과 η^5 -결합할 수 있는 시클로펜타디엔 음이온 또는 그 유도체로서, 시클로펜타디에닐, 메틸시클로펜타디에닐, 디메틸시클로펜타디에닐, 테트라메틸시클로펜타디에닐, 펜타메틸시클로펜타디에닐, 부틸시클로펜타디에닐, *sec*-부틸시클로펜타디에닐, *tert*-부틸메틸시클로펜타디에닐, 트리메틸실릴시클로펜타디에닐, 인데닐, 메틸인데닐, 디메틸인데닐, 에틸인데닐, 이소프로필인데닐, 플로레닐, 메틸플로레닐, 디메틸플로레닐, 및 에틸플로레닐, 이소프로필플로레닐로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 아릴페녹사이드 전이금속 촉매.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 아릴페녹사이드 리간드 상의 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠 원자, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, *tert*-부틸기, 아밀기, 트리메틸실릴기, *tert*-부틸디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 페닐기, 나프틸기, 비페닐 (biphenyl), 2-이소프로필페닐기, 3,5-크실릴기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 벤질기, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, *tert*-부톡시기, 트리메틸실록시기, *tert*-부틸디메틸실록시기, 트리페닐실록시기, 트리플루오로메틸기 및 펜타플루오로페닐기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 아릴페녹시계 전이금속 촉매.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 상기 아릴페녹사이드 리간드 중 X는 할로젠 원자, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, *tert*-부틸기, 아밀기, 벤질기, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, *tert*-부톡시기, 트리메틸실록시기, *tert*-부틸디메틸실록시기, 디메틸아미노기 및 디에틸아미노기로 이루어진 군으로부터 각각 독립적으로 선택되거나, 또는 두개 이상의 상기 치환기가 동시에 선택되는 것을 특징으로 하는 아릴페녹시계 전이금속 촉매.

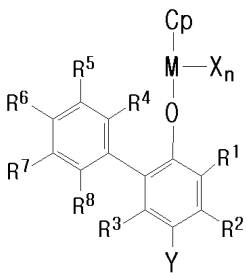
청구항 6.

제 1항에 있어서, 상기 아릴페녹사이드 리간드 중 Y는 수소원자, 할로젠원자, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, *tert*-부틸기, 아밀기, 트리메틸실릴기, *tert*-부틸디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 페닐기, 나프틸기, 비페닐 (biphenyl), 2-이소프로필페닐, 3,5-크실릴기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 벤질기, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, *tert*-부톡시기, 트리메틸실록시기, 디메틸실록시기, 트리페닐실록시기, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로페닐기, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 에틸머캡탄, 이소프로필머캡탄 및 니트로기로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 아릴페녹시계 전이금속 촉매.

청구항 7.

전이금속 주위에 시클로펜타디엔 유도체 및 오르토 (*ortho*-) 위치에 적어도 하나 이상의 아릴 유도체가 치환된 아릴페녹사이드를 고정 리간드로 하여 리간드 상호간 가교되지 않은 하기 화학식 1로 표시되는 전이금속 촉매, 및 알루미늄산 조촉매 또는 붕소 화합물 조촉매를 포함하는 에틸렌 단독중합체 또는 α -올레핀과의 공중합체 제조용 아릴페녹시 촉매계:

[화학식 1]



상기 식에서, M은 주기율표 상 4 족의 전이금속이고;

Cp는 중심 금속과 n⁵-결합할 수 있는 시클로펜타디에닐 음이온 또는 그 유도체이며;

아릴페녹사이드 리간드 상의 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 하나 이상의 할로젠 원자가 임의로 치환된 C1-C20의 선형 또는 비선형 알킬기, 하나 이상의 할로젠 원자가 임의로 치환된 C1-C20의 선형 또는 비선형 알킬기를 포함하는 실릴기, 하나 이상의 할로젠 원자가 임의로 치환된 C6-C30의 아릴기, 하나 이상의 할

로젠 원자가 임의로 치환된 C7-C30 아릴알킬기, 하나 이상의 할로젠원자가 임의로 치환된 C1-C20의 알킬 알콕시기, C3-C20의 알킬 치환 실록시기 또는 C6-20의 아릴 치환 실록시기이고, 이들 치환기는 서로 임의로 결합하여 고리를 형성할 수도 있고;

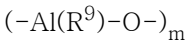
X는 할로젠 원자, Cp 유도체가 아닌 C1-C20의 알킬기, C7-C30의 아릴알킬기, C1-C20의 알킬기를 가진 알콕시기, C3-C20 알킬치환 실록시기, 및 C1-C20의 탄화수소를 가진 아미도기로 이루어진 군으로부터 각각 독립적으로 선택되거나, 또는 두개 이상의 상기 치환기가 동시에 선택될 수 있으며;

Y는 수소 원자, 할로젠 원자, 하나 이상의 할로젠 원자가 임의로 치환된 C1-C20 선형 또는 비선형 알킬기, 이러한 알킬기를 함유한 실릴기, 하나 이상의 할로젠 원자가 임의로 치환된 C6-C30의 아릴기, 하나 이상의 할로젠 원자가 임의로 치환된 C7-C30 아릴알킬기, 하나 이상의 할로젠 원자가 임의로 치환된 C1-20의 알킬 알콕시기, C3-C20 알킬 치환 실록시기, C6-C20 아릴 치환 실록시기, C1-C20의 탄화수소를 가진 아미도기 또는 포스피니도기, 또는 C1-C20 알킬 치환 머캡토기 또는 니트로기이고; n은 전이금속의 산화수에 따라 1 또는 2이다.

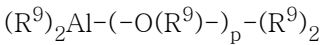
청구항 8.

제 7항에 있어서, 상기 알루미늄산화 조촉매는 하기 화학식 5 또는 6으로 표시되고, 중심금속:알루미늄의 몰비가 1: 50 ~ 1: 5,000로 사용되는 것을 특징으로 하는 에틸렌 단독중합체 또는 α -올레핀과의 공중합체 제조용 아릴페녹시 촉매계:

[화학식 5]



[화학식 6]



상기 식에서, R^9 는 각각 독립적으로 C1-C4의 알킬기이고, m 또는 p는 5~20 사이의 정수이다.

청구항 9.

제 7항에 있어서, 상기 붕소 화합물 조촉매는 N,N-디메틸아닐리니움 테트라키스펜타플루오르페닐보레이트, 트리페닐메틸리니움 테트라키스펜타플루오르페닐보레이트 및 트리스펜타플루오르보란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 에틸렌 단독중합체 또는 α -올레핀과의 공중합체 제조용 아릴페녹시 촉매계.

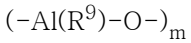
청구항 10.

제 7항에 있어서, 상기 붕소화합물 조촉매는 중심금속: 붕소원자: 알루미늄원자의 몰비가 1:0.5~5:25~500이 되도록 알루미늄산화 또는 유기알킬알루미늄을 추가로 혼합하여 사용되는 것을 특징으로 하는 에틸렌 단독중합체 또는 α -올레핀과의 공중합체 제조용 아릴페녹시 촉매계.

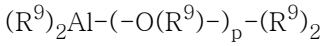
청구항 11.

제 10항에 있어서, 상기 알루미늄산화는 하기 화학식 5 또는 6으로 표시되는 화합물로부터 선택되고, 상기 유기알킬알루미늄은 하기 화학식 10으로 표시되는 화합물로부터 선택된 것을 특징으로 하는 에틸렌 단독중합체 또는 α -올레핀과의 공중합체 제조용 아릴페녹시 촉매계:

[화학식 5]

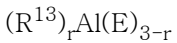


[화학식 6]



상기 식에서, R⁹는 C1-C20의 알킬기로서, 바람직하게는 메틸기 또는 이소부틸기이고, m과 p는 5~20 사이의 정수이고,

[화학식 10]



상기 식에서, R¹³은 C1~C8 사이의 알킬기; E는 수소원자 또는 할로겐원자; r은 1~3사이의 정수이다.

청구항 12.

제 11항에 있어서, 상기 유기알킬알루미늄 화합물은 트리에틸알루미늄 또는 트리이소부틸알루미늄인 것을 특징으로 하는 에틸렌 단독중합체 또는 α-올레핀과의 공중합체 제조용 아릴페녹시 촉매계.

청구항 13.

제 1항에 따른 아릴페녹시계 전이금속 촉매를 이용한 에틸렌 단독중합체 또는 α-올레핀과의 공중합체 제조방법에 있어서, 상기 에틸렌 단량체의 반응계 내의 압력은 10~150 기압이고, 중합 반응 온도는 120~250℃인 것을 특징으로 하는 에틸렌 단독중합체 또는 α-올레핀과의 공중합체의 제조방법.

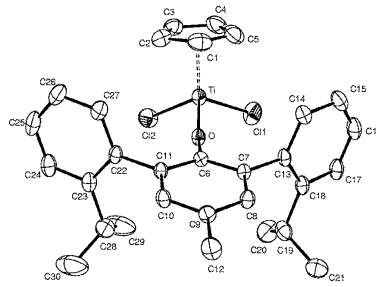
청구항 14.

상기 제 7항에 따른 아릴페녹시 촉매계를 이용한 에틸렌과 α-올레핀의 공중합체 제조방법에 있어서,

상기 에틸렌과 중합되는 공단량체는 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 및 1-데센으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고, 상기 공중합체 중 에틸렌 함량은 60 중량% 이상인 것을 특징으로 하는 에틸렌과 α-올레핀의 공중합체 제조방법.

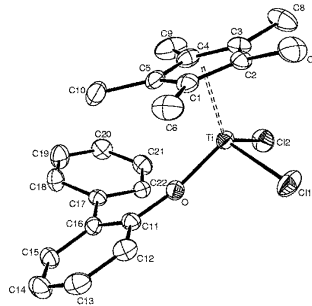
도면

도면1



monoclinic, $P2_1/c$, $R1 = 0.0498$

도면2



Orthorhombic, ($Pna21$), $R1 = 0.0430$